

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-98709

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月17日

C 08 F 214/26

7602-4J

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱安定性テトラフルオロエチレン/パーフルオロ (アルキルビニル
エーテル) コポリマー

⑯ 特 願 昭60-230061

⑰ 出 願 昭60(1985)10月17日

優先権主張 ⑱ 1984年10月18日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 662064

㉑ 発 明 者 デイナ・ピーター・カ アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チャッツフォ
ールソン ド・ブルツクレイン 13

㉒ 発 明 者 デュエイ・リン・カー アメリカ合衆国ウェストバージニア州26105ビエンナ・フ
パウ イフティフイフスストリート 1200

㉓ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケッ
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007
ンド・カンパニー

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名
最終頁に続く

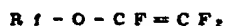
明 細 書

1 発明の名称

熱安定性テトラフルオロエチレン/パー
フルオロ (アルキルビニルエーテル) コ
ポリマー

2 特許請求の範囲

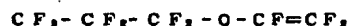
1. テトラフルオロエチレンと式



(式中、R₁は炭素原子1~8個のパーフルオ
ロアルキル基である)

のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) の少
くとも1種とのコポリマーであつて、該コポリマ
ーはコポリマー中に存在する-COF及び
-COOH末端基の合計数に実質的に等しいかま
たはそれより多い量でコポリマー鎖中に存在する
-CONH₂末端基を有しそして炭素原子10⁶
個当たり少くとも15個の-CH₂OH末端基を有す
ることを特徴とする熱安定性で溶融加工可能なコ
ポリマー。

2 パーフルオロ (アルキルビニルエーテル)
が式



を有する特許請求の範囲第1項記載のコポリマー。

3 -COFが⁴⁶-COOH末端基は実質的に存
在せずして存在する-CONH₂末端基の量は
炭素原子10⁶個当たり少くとも20個である特許
請求の範囲第1項記載のコポリマー。

4. 抽出しうるフルオライドイオン含量がコポ
リマーの重量に基づき5ppmより少ない特許請
求の範囲第1項記載のコポリマー。

5. テトラフルオロエチレン/パーフルオ
ロ (アルキルビニルエーテル) コポリマー中に存在
する-COF及び-COOH末端基をアミド末端
基に転換するに当り、コポリマーをNH₃、または
NH₃を生成する炭素化合物と、少くとも50%
の-COF及び-COOH末端基を-CONH₂
基に転換するのに十分な時間接触させることを特
徴とするテトラフルオロエチレン/パーフルオ

(アルキルビニルエーテル)コポリマー中に存在する $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基をアミド末端基に転換する方法。

6 窒素化合物が NH_2 である特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 NH_2 を固体コポリマー上に通す特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 窒素化合物がアンモニウム塩またはアミンである特許請求の範囲第5項記載の方法。

9 窒素化合物をコポリマーと共に押出す特許請求の範囲第8項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)コポリマー($TFE/FAVE$ コポリマー)であつて、その中に存在する熱不安定性のカルビノール末端基($-CH_2OH$ 基)が熱劣化に対し保護されたコポリマーに関する。

以前に、テトラフルオロエチレン(TFE)とパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)

基への分解を超させる。これら酸フルオライド末端基は次いで弗化水素(HF)を発生しつつカルボキシル- $COOH$ 基へと加水分解する。 HF は反応性の腐蝕性酸でありその存在は、もとの $-CH_2OH$ 末端基を含有する $TFE/FAVE$ コポリマーから導かれた成型物品に欠陥を生じさせる。その上、 $-COOH$ 基はポリマーの加工に際し分解してガス(CO_2)を生成しこれは成型物品中に望ましくない気泡を生ぜしめる。

つくられたままの素材ポリマーは、いくらかの $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基を含有しており、そしてこれらもまた、 $-CH_2OH$ 末端基の分解から生じた $-COF$ 及び $-COOH$ 基とともに、分解する。

$-COF$ 及び $-COOH$ 末端基の数を減らそうと努力する中で、今やつくられたままの素材ポリマー中に存在するこれらの基をアミド末端基へ転換しうることが見出された。また、この元の $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基のアミド基への転換は遅くべきことには $-CH_2OH$ 末端基に熱安定

($FAVE$)とを有機ハロカーボン溶剤の存在において共重合するとき、反応混合物にメタノールの如きアルコールを添加すると生成コポリマーの成る種の性質が増強されることが発見された。増強される性質のなかには押出の際の低減されたダイ膨脹及び改善された可撓性寿命が包含される。そのようなアルコール使用の利点は米国特許第3,642,742号中に記載されている。

アルコールは連鎖移動剤として働く、即ちそれは成長するポリマー鎖の遊離基末端基と反応することによつて鎖の伝播を停止する。このアルコールと遊離基末端との反応はポリマー中にカルビノール即ち $-CH_2OH$ の末端基を有するという結果をもたらす。これらカルビノール基は比較的安定ではあるが、 $TFE/FAVE$ コポリマーは成る場合には、成型物品に良好な寸法安定性を付与するため、成型物品へと成型された後、焼鈍即ち高温に加熱される必要がある。しかし、周囲雰囲気中で焼鈍過程において用いられる高温はカルビノール- CH_2OH 基に酸フルオライド- COF

性を付与しそしてその分解を防止することも今や見出された。従つて本発明は、カルビノール($-CH_2OH$)末端基を安定化してその $-COF$ 基への分解を防止し、それによつてまた $-COF$ 基の崩壊による腐食性の HF 及び望ましくない $-COOH$ 末端基が生成するのを防止する手段に指向される。安定化機構は完全には知られておらずまたは理解されていないが、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基を含有する $TFE/FAVE$ コポリマー(これはハロカーボン溶剤及びアルコールの存在において好都合につくられる)をアンモニアまたはアンモニア-生成化合物例えばアンモニウム塩もしくは有機アミンの如き窒素含有化合物で処理すると、得られる材料はカルビノール基の熱劣化に抗する増強された傾向を有することが今や見出された。これらの窒素含有化合物はポリマー中に存在する $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基と反応してアミド末端基、即ち $-CONH_2$ 基を生じる。

熱劣化から保護されるべきコポリマーはテトラ

フルオロエチレン (TFE) と少くとも1種の炭素原子3~10個を含有するパーフルオロ (アルキルビニルエーテル)、即ち $R_1O-CF=CF_2$ (R_1 は炭素原子1~8個のパーフルオロアルキルである) とをハロカーボン溶剤及び連鎖移動剤として存在する炭素原子1~5のアルコールの存在下に反応させることによつて好都合につくられる。生成するコポリマーは $-CH_2OH$ 、 $-COOH$ 、及び $-COF$ 末端基を含有する。典型的には、 $-CH_2OH$ 末端基は 10^4 個の炭素原子当り少くとも15個、好ましくは少くとも20個、更に好ましくは少くとも30個そして最も好ましくは少くとも40個の量で存在し、そして $-COF$ 及び $-COOH$ 基は合計して 10^4 個の炭素原子当り少くとも15個、好ましくは少くとも30個、そして更に好ましくは少くとも40個の量で存在するであろう。コポリマーは一般に0.5~2.0重量%のFAVE単位を含有し、そして一般に572°における熔融粘度 1×10^4 ポイズ乃至 5.5×10^4 ポイズを有する。これらコポリマーの製造

とができる。容器中の雰囲気は100% NH_3 であることができ、または NH_3 、0.1容量%の如き少量 (残部は空気または不活性ガス) であることができる。もし稀薄の場合は、1~50容量%が好ましく、10~30%が最も好ましい。接触時間は、アミド基への所望の転換率、通常少くとも50%、好ましくは約100%を達成するのに十分な長さである。時間は通常1/2~24時間であり、好ましくは1~7.5時間、特に好ましくは2~6時間である。温度及び圧力は臨界的ではない。圧力は便利には通常大気圧である。温度は通常室温、20~50℃、であるが、0~100℃であることができる。通常 $-COOH$ 基をアミド基へ転換するには、高い方の温度が用いられる。

アンモニアを生成するアンモニウム塩または有機アミンを用いるときは、コポリマーは普通鹽素化合物との接触中に溶解される。好都合な手段は溶解されたコポリマーと鹽素化合物を押出すことである。このようにして使用することができる鹽素化合物のなかには次のものがある：

は米国特許第3642742号に記載されている。適当な溶剤は1~4個の炭素好ましくは1~2個の炭素のクロロフルオロアルカンを含む。適当な連鎖移動剤アルコールは1~5個の炭素原子のアルコール、例えばイソプロパノール、プロパノール、エタノール及び好ましくはメタノールを含む。コポリマーはその他に少量例えば15重量%までの他の共重合性モノマー単位例えばヘキサフルオロプロピレン単位を含有することができる。

これらのコポリマーを鹽素化合物で処理して $-COF$ 及び $-COOH$ 基をアミド基に転換するため、コポリマーは簡単に鹽素化合物と接触される。アンモニア蒸気は好ましい鹽素化合物であり、それはコポリマーを含む閉じられた容器中に所望の時間単に適すか或いはコポリマーの床の上またはその中を所望の時間通すことができる。所望により接触の間コポリマーを攪拌することができる。コポリマーの形態は重要ではない；それはフレーク、立体体、ペレットまたは物品の形態にあるこ

炭酸アンモニウム	$(NH_4)_2CO_3$
電炭酸アンモニウム	NH_4HCO_3
カルバミン酸アンモニウム	$NH_4CO_2NH_2$
尿素	NH_2CONH_2
炭酸グアニジン	$(NH_2)_2(C=NH)H_2CO_2$
修酸アンモニウム	$(NH_4)_2C_2O_4$
スルファミン酸アンモニウム	$NH_4SO_3NH_2$
サ酸アンモニウム	NH_4HCO_2
チオシアン酸アンモニウム	NH_4SCN
硫酸アンモニウム	$(NH_4)_2SO_4$
燐酸アンモニウム - 二塩基性	$(NH_4)_2HPO_4$
ビウレット	$NH_2-CO-NH-CO-NH_2$

この溶解接触において存在する鹽素化合物の量はコポリマーの0.1~0.5重量%であることができる。溶解温度は520℃~570℃であることができ、接触時間は2~50分であることができる。

使用された窒素化合物には関係なく、得られるコポリマーは初めに存在した $-COF$ 及び $-COOH$ 末端基が $-CONH_2$ 基に転換されたものである。かくして処理されたコポリマーは初めに存在した量の半分より少ない $-COF$ が $-COOH$ 基を含有するものであり、好ましくはそのような基を實質的に含有しないものである。逆に言えば、処理されたコポリマーは $-COF$ 及び $-COOH$ 基の合計数とはほぼ等しいかまたはそれよりも大きい量の $-CONH_2$ 基を含有する。普通 10^6 個の炭素原子当り少くとも 20 個の $-CONH_2$ 基が存在し、時にはそのような基が 30 または 40 個またはそれ以上が存在する。

素材 TFE/F A V E コポリマーの加水不安定性は、コポリマーを水中に没しそして水中に抽出されるフルオライドイオンの量を測定することによつて容易に証明される。典型的には、素材コポリマーはコポリマーの重量基準で 20 ppm またはそれ以上の F^- を遊離し、一方処理されたコポリマーは 5 ppm より少ない F^- 、そして好まし

移すことによつて得られた。末端基はポリマー中の炭素原子 100 万個当りの数としてあらわされる。

B. 溶解粘度

溶解粘度はエイ・エス・ティー・エム (ASTM) D-1238-52 T に従い、次の如く修正して測定する：即ち耐腐食性合金 (ヘイネス・ステライト (Haynes Stellite) 19) 製のシリンダー、オリフィス及びピストン先端を用い、 $57.2 \pm 1^\circ C$ に保持された内径 9.53 mm のシリンダーに 50 g の試料を充填しそして供給の 5 分後に試料を 5000 g の荷重 (ピストン + おもり) のもとに径 2.10 mm、長さ 800 mm の四角線オリフィスを通じて押出すことによつて行なう。(これは剪断応力 0.457 kg/cm^2 に相当する) ポイズであらわす溶解粘度は 55150 を記録しうる押出速度 $g/\text{分}$ で割つた値として算出される。

C. TFE/PPVE コポリマー

これらの実施例で用いられたテトラフルオロエチレン/パーフルオロプロピルビニルエーテル

は 1 ppm より少ない F^- を遊離する。

材料及び試験測定法

A. ポリマーの末端基

ポリマー中の或る末端基の種類と量は厚さ約 10 ミル (0.25 mm) の圧縮成型されたフィルム上で得られた赤外スペクトル^により検定された。問題の末端基及び吸収周波数は下記の通り：

末端基	吸 収
酸フルオライド ($-COF$)	1885 cm^{-1}
カルボン酸(m) ($-CO_2H$)	1810 cm^{-1}
メチルエステル ($-CO_2CH_3$)	1795 cm^{-1}
カルボキシアミド ($-CONH_2$)	1768 cm^{-1}
カルビノール ($-CH_2OH$)	5648 cm^{-1}

これらの基の数の定量的測定は、モデル化合物からのこれら基の各々の吸光係数を測定しそしてこれらの係数をポリマーについて得られた測定に

(PPVE) コポリマーは米国特許第 3642742 号 (カールソン (Carlson)) に従つてつくられた。この米国特許は F-115 溶剤中、3-P 開始剤を用い、連鎖移動剤としてメタノールを用いて TFE/PPVE コポリマーを製造する方法を記載している。

D. 抽出しうるフルオライドイオン含量試験

コポリマーの $10 \sim 20$ g を次の如く処理する：
1 重量部の試料を 1 重量部の H_2O : メタノール ($50/50$) 及び 1 重量部の全イオン強度活性緩衝剤 (シクロヘキシルジエトリロテトラ酢酸) (TISAB、オリオン、カタログ番号 (Orion, Cat. No.) 94-09-09A) と混合した。最初の水性接触の後そして周囲温度 ($22 \sim 25^\circ C$) における接触 $18 \sim 24$ 時間の後、フルオライド特定イオン電極を用いオリオン・パブリケーション番号 (Orion publication number) IM94、⁹⁶ $09/7721$ に記載の直接測定法によつて、フルオライドイオン濃度を測定した。

特開昭61- 98709 (5)

実施例

実施例 1

T F E / P P V E コポリマー (5 7 2 ℃ における溶融粘度が 3.4×10^4 ポイズで、約 2 重量 % の P P V E 含有) の押しペレット化された立方体 (概略 1 6 0 0 ボンド、寸法約 2 ~ 3 mm) を 3 2 立方フィートの容器 (ポリエチレン製) に装入しそして底部にガス導入管及び頂部に蒸気排出口を取付けた。蒸気の空間 / 立方容重比は 1 8 であった。無水のアンモニア (概略 1.5 ボンド) をガス導入管を通じ 1 5 分間に亘つて容器中に導入した。次いで導入管及び排出管にキャップをつけそしてポリマーの立方体を希釈されたアンモニア雰囲気と 2 4 時間 2 2 ~ 2 5 ℃ で接触させつつ放した。次いで容器の排出口を排気系につなぎ合わせ一方導入管を通じ窒素を吹かして N H₃ 処理蒸気を排除した。下に示す如く、アンモニア蒸気処理の前及び後におけるポリマー末端基の赤外分析はカルボニルフルオライド基がアミド基に転換されたことを示している。

により分析した。下にまとめた結果に示す如く、処理しない (アミド化しない) 樹脂は熱熟成の結果として著実に - C H₂ O H 末端基を失ないそして - C O F 基の増加を示した。処理された (アミド化した) 樹脂は試験条件下に末端基含有量の変化を實質的に示さなかつた。

末端基の数 / 1 0 ° C

末端基の官能性	N H ₃ 処理前	N H ₃ 処理後
- C O F	2 6	0
- C O ₂ H	0	0
- C O ₂ C H ₃	5.9	5.6
- C O N H ₂	0	5.6
- C H ₂ O H	1 9 7	2 1 0

ポリマーの N H₃ 処理の前及び後におけるフルオライドイオンの抽出度について試験した。結果は次の通りであった：

抽出しうるフルオライドイオン含有量

N H ₃ 処理前	N H ₃ 処理後
2 2.8 ppm	1.0 ppm

熱熟成に対するカルビノール末端基の安定化は次の如く立証された：アンモニア処理の前及び後の上記ポリマー試料を 2 9 5 ℃ の循環空気炉中に置いた。下記の各種時間の間隔において、樹脂の一部を炉から取出し、末端基の含量について赤外

末端基の数 / 10⁶ 炭素

295℃に おける時間 (hr)	NH ₃ 処理前の樹脂					NH ₃ 処理後の樹脂				
	-COF	-CO ₂ H	-CO ₂ CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ OH	-COF	-CO ₂ H	-CO ₂ CH ₃	-CONH ₂	-CH ₂ OH
0	2.6	0	5.9	0	1.97	0	0	5.6	5.6	2.10
1	1.8	9	4.5	0	1.52	5	0	4.7	5.0	2.14
2	1.9	8	6.1	0	1.60	0	0	4.5	5.0	2.11
4	5.5	9	4.9	0	1.22	0	0	4.2	5.8	1.95
6	6.7	-	5.6	0	5.8	0	0	4.1	2.8	1.98
8	6.8	-	-	0	0	0	0	5.2	2.8	1.68

第1頁の続き

⑦発明者 トマス・ジョセフ・レ
ツク⑧発明者 アラン・ハロルド・オ
ルソンアメリカ合衆国テキサス州77630オレンジ・カントリーク
ラブドライブ 2400アメリカ合衆国ウエストバージニア州26101バーカースバ
ーグ・ノースヒルズドライブ 157